

CARBONYLATION DU TETRAHYDROFURANNE EN PRESENCE DE CATALYSEURS AU RHODIUM. SYNTHÈSE DE LACTONES EN C₅

GÉRARD JENNER*, HOUCANG KHERADMAND et ALAIN KIENNEMANN

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Laboratoire de Prézochimie Organique (UA 469), ENSCS, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg (France)

(Reçu le 25 janvier 1984)

Summary

The rhodium-assisted carbonylation of tetrahydrofuran affords three C₅-lactones (δ - and γ -valerolactone, and α -methyl- γ -butyrolactone) and valeric acid under relatively mild conditions. The selectivity of the lactones is excellent in the liquid phase. Depending on the promoting effect of iodine or lithium iodide, the reaction is directed mainly towards either δ -valerolactone or the two methylbutyrolactones. However, the catalytic system induces ionic polymerization of δ -valerolactone, limiting the yield of free lactone considerably.

Résumé

La carbonylation du tétrahydrofurane catalysée par des composés de rhodium produit trois lactones en C₅ (δ -, γ -valérolactone et α -méthyl- γ -butyrolactone) et de l'acide valérique dans des conditions relativement douces. Selon le promoteur (iode ou iodure de lithium), la réaction s'oriente principalement soit vers la δ -valérolactone, soit vers les deux méthylbutyrolactones. Le système catalytique induit cependant une polymérisation ionique de la δ -valérolactone, réduisant considérablement le rendement en lactone libre.

Introduction

Les éthers cycliques en C_n sont susceptibles de conduire aux lactones C_{n+1} par une simple réaction de carbonylation [1]. Toutefois, la taille du cycle et, par voie de conséquence, la tension qui lui est associée conditionnent la réactivité de l'éther. C'est ainsi que l'oxétanne donne la γ -butyrolactone dans des conditions relativement douces [2]: en milieu aqueux, en présence d'acétate de cobalt, Nienburg obtient un rendement de 55% en lactone [3]. A titre d'exemple, nous avons effectué quelques essais de carbonylation de l'oxétanne et trouvé une transformation totale du substrat avec un rendement de 92% en γ -butyrolactone, lorsqu'on opère en présence d'un

catalyseur au cobalt et d'un iodure alcalin (180°C, 30 MPa). Les éthers cycliques supérieurs sont plus difficiles à carbonyler. Un travail de Reppe [4] relate la carbonylation du tétrahydrofurane en milieu aqueux en présence de catalyseurs au Ni ou au Co. Avec ces derniers, on obtient une gamme de produits avec des rendements variables, où on isole la δ -valérolactone (jusqu'à 45% de la fraction liquide). En fait, la réaction est surtout caractérisée par son manque de sélectivité.

Nous avons repris l'étude de la carbonylation du tétrahydrofurane dans l'espoir d'améliorer la sélectivité en lactones.

Partie expérimentale

Dans un autoclave fretté avec matrice en acier inoxydable au titane, préalablement purgé à l'argon sec, on introduit le catalyseur $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, le promoteur et 5 ml de THF anhydre distillé sur chlorure stanneux. L'autoclave est fermé et chargé avec l'oxyde de carbone jusqu'à la pression désirée. Le système est ensuite chauffé et agité pendant toute la durée de l'essai. Après réaction, on laisse l'autoclave revenir à la température ambiante avant de le décharger. On recueille la fraction liquide à laquelle on a ajouté 200 μl de diglyme (témoin chromatographique). Les solides sont extraits avec du THF, lavés et séchés puis analysés par spectroscopie IR et RMN.

Conditions-chromatographiques

(a) *Analyse de la fraction liquide.* Hewlett Packard 5700 à catharomètre, injecteur (200°C), détecteur (200°C), programmation (50–230°C, 4°C/min), colonne (Porapak R, inox, 1/8", 80–100 mesh) et (OV 351 à 10% sur Gaschromo Q, inox, 1/8", 100–120 mesh) Gaz vecteur (He 30 ml/min). Dans ces conditions, l'ordre d'apparition des pics par temps de rétention croissant est le suivant: diglyme, MB, γV , AV, δV (cf. ci-après pour les abréviations).

(b) *Analyse des gaz.* Même appareil, Chromosorb 102 (2 m, inox, 1/8", 80–100 mesh, 60–230°C 8°C/min)

Résultats

1. Influence du catalyseur et du promoteur

Dans une première phase, nous avons examiné l'activité catalytique de différents catalyseurs carbonylants au cobalt et au rhodium, ainsi que l'influence de la nature du promoteur (Tableau 1).

Parmi les catalyseurs au rhodium $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ et $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ conduisent à des rendements en δ -valérolactone presque similaires. L'absence de produits liquides secondaires dans l'essai 3 et l'excellente sélectivité en lactone dans la phase liquide nous ont incité à préférer le chlorodicarbonylrhodium qui a été utilisé dans la suite du travail.

La présence d'un promoteur iodé est indispensable au succès de la carbonylation. On constate que, lorsque la concentration du promoteur est doublée (cf. essais 3 et 8), la conversion est quadruplée mais on obtient toujours à côté de la phase liquide, un solide qui représente plus de 50% des produits formés. La phase liquide est uniquement constituée par les lactones en C_5 et l'acide valérique (AV). Les lactones formées ont été identifiées comme étant: l' α -méthyl- γ -butyrolactone (MB), la γ -valérolactone (γV), la δ -valérolactone (δV).

TABLEAU 1
 CARBONYLATION DU TÉTRAHYDROFURANNE. INFLUENCE DU SYSTÈME CATALYTIQUE ^a

| No. | Catalyseur | Promoteur | Conversion ^d (%) | Produits liquides ^f | | | δV | CO ₂ ^g | Solides ^h |
|-----------------|---|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|---------|-----|------------------------------|----------------------|
| | | | | MB | γV | AV | | | |
| 1 | Co(CO) ₂ CH ₃) ₂ ·4H ₂ O | LiI | 23 ^e | 0.1(2) | 0.4(8) | 0 | 3.6 | 11.6 | |
| 2 ^b | Co(CO) ₂ CH ₃) ₂ ·4H ₂ O | LiI | 8 ^e | 0.6(9) | 1.8(27) | 0.3(4) | 0.8 | 4.6 | |
| 3 | [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ | LiI | 11 | 0 | 0 | 0.7(88) | 0.9 | 6.6 | |
| 4 | RhCl ₃ ·3H ₂ O | LiI | 5 ^e | 0 | 0 | 0.1(45) | 1.2 | 3.5 | |
| 5 | Rh ₆ (CO) ₁₆ | LiI | 10 ^e | 0 | 0 | 0.1(67) | 3.0 | 6.1 | |
| 6 | [Rh(CO ₂ CH ₃) ₂] ₂ | LiI | 11 ^e | 0 | 0 | 0.1(6) | 1.1 | 6.9 | |
| 7 ^c | [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ | sans | 0 | — | — | — | 0 | — | |
| 8 ^c | [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ | LiI | 48 | 0.8(8) | 0.2(2) | 7.6(78) | 1.9 | 34.7 | |
| 9 ^c | [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ | CH ₃ I | 51 | 1.2(7) | 0.6(4) | 8.6(54) | 3.7 | 33.5 | |
| 10 ^c | [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ | I ₂ | 62 | 8.3(40) | 7.1(32) | 0.5(2) | 8.8 | 33.8 | |
| 11 ^c | [Rh(CO) ₂ Cl] ₂ | HI | 53 | 1.2(13) | 0.3(4) | 7.7(83) | 4.5 | 39 | |

^a THF (62 mmoles), pression (45–48 MPa), T (230°C), t (15 h), Rh ou Co (0.15 mmole), promoteur (0.375 mmole). ^b Température (190°C). ^c Dans ces essais, la concentration du promoteur est de 0.75 mmole. ^d Basée sur le THF (déterminée par CPV). ^e Dans ces essais, on note la formation de n-butanol. ^f Rendements molaires (%) par rapport au THF initial). Les chiffres entre parenthèses représentent les sélectivités molaires dans la phase liquide. CF. texte pour le symbolisme utilisé. ^g Quantité de CO₂ produite (mmoles). ^h Rendements molaires (%) par rapport au substrat initial.

TABLEAU 2

CARBONYLATION DU TÉTRAHYDROFURANNE. INFLUENCES DE LA TEMPÉRATURE, DE LA PRESSION ET DE LA DURÉE DE RÉACTION ^a

| No. | P (MPa) | T (°C) | t (h) | Conversion (%) | Produits liquides (%) | | δV | CO ₂ (mmoles) | | Solides (%) |
|-----|------------|-----------|----------|-------------------|-----------------------|--------|----------|-----------------------------|------|----------------|
| | | | | | MB | γV | | AV | | |
| 12 | 46 | 190 | 15 | 2 | — | — | — | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 46 | 230 | 15 | 48 | 0.8(8) | 0.2(2) | 7.6(78) | 0.3(3) | 1.9 | 34.7 |
| 13 | 47 | 260 | 15 | 53 | 0.3(4) | 0.5(6) | 1.8(23) | 1.4(17) | 14.4 | 35.7 |
| 14 | 14 | 230 | 15 | 17 | 0.7(13) | 0.4(7) | 4.0(74) | 0.2(3) | 0.7 | 12.6 |
| 15 | 24 | 230 | 15 | 46 | 0.6(7) | 0.2(2) | 6.7(80) | 0.2(1) | 1.9 | 33 |
| 8 | 46 | 230 | 15 | 48 | 0.8(8) | 0.2(2) | 7.6(78) | 0.3(3) | 1.9 | 34.7 |
| 16 | 133 | 230 | 15 | 49 | 0.3(4) | 0.1(1) | 6.3(84) | 0.1(1) | 14.0 | 35.1 |
| 17 | 46 | 230 | 5 | 10 | 0 | 0 | 0.4(100) | 0 | 0.2 | 9.1 |
| 8 | 46 | 230 | 15 | 4 | 0.8(8) | 0.2(2) | 7.6(78) | 0.3(3) | 1.9 | 34.7 |

^a Autres conditions et symbolisme indiqués dans le Tableau 1. Catalyseur: [Rh(CO)₂Cl]₂ (Rh: 0.15 mmole), promoteur Lil (0.75 mmole).

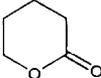
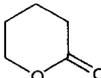
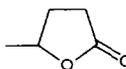
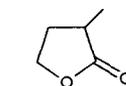
Une différence importante apparaît au niveau de la sélectivité. Lorsque la carbonylation se déroule en présence de LiI, CH₃I ou HI comme promoteurs, il se forme principalement la δ -valérolactone, alors que l'iode oriente la réaction de préférence vers les deux méthylbutyrolactones.

Le solide a été isolé et analysé par spectroscopie IR et RMN. Aucune fonction acide n'a pu être mise en évidence dans celui-ci (Reppe signale dans ses essais la formation d'acide adipique [4]). Les spectres des solides formés dans nos essais de carbonylation seraient en accord avec un polymère dérivé de la δ -valérolactone (pics larges en RMN présentant les résonances de OCH₂, CH₂, CH₃ et CH₂C=O). En effet, la δ -valérolactone est connue pour se polymériser très facilement par voie anionique ou cationique, préférentiellement par clivage de la liaison acyl-oxygène [5,6], alors que les butyrolactones restent relativement inertes [7]. Effectivement, nous avons constaté que, dans nos conditions, la δ -valérolactone conduisait à une polymérisation, mais non les deux méthylbutyrolactones (vide infra Tableau 3).

En outre, le solide pourrait aussi être constitué par des polymères dérivés d'autres monomères (cf. Tableau 3) susceptibles de se former dans les conditions réactionnelles. Par contre un polymère dérivé du tétrahydrofurane dont la polymérisation cationique est bien connue [8] doit être exclu, en raison de la température de réaction (230°C), bien supérieure à la température plafond [9].

L'analyse des gaz après réaction révèle la présence de CO₂ qui, à notre sens, ne

TABLEAU 3
CARBONYLATION DE DIVERS SUBSTRATS ^a

| No. | Substrat | Promoteur | Conversion (%) | Produits liquides ^c | | | | CO ₂ (mmoles) | Autres produits ^d (%) |
|-----------------|---|----------------|----------------|--------------------------------|------------|------------|-----|--------------------------|----------------------------------|
| | | | | MB | γ V | δ V | AV | | |
| 18 |  | LiI | 52 | 0 | 1.1 | 0 | 0.8 | 9.7 | 38.4 |
| 19 |  | I ₂ | 96 | 2.6 | 2.3 | 0 | 1.7 | 10.4 | 76.3 |
| 20 |  | I ₂ | 8 | 0 | 0 | 0 | 4.4 | 0.8 | 1.8 |
| 21 |  | I ₂ | 0 | - | - | - | - | - | - |
| 22 | CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH | I ₂ | 0 | - | - | - | - | - | - |
| 23 | CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ COOH | I ₂ | 100 | 0 | 58.5 | 0 | 3.2 | 2.1 | 28.6 |
| 24 ^b | CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ COOH | LiI | 97 | 0 | 42.9 | 0.5 | 2.3 | 5.8 | 42.9 |
| 25 | CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ OH | I ₂ | 97 | 10.9 | 4.9 | 0.2 | 3.1 | 9.0 | 68.8 |
| 26 | CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ OH | LiI | 94 | 5.7 | 0.6 | 0.3 | 5.7 | 8.7 | 65.2 |

^a Conditions de l'essai 8 (sauf pression: 23 MPa). Substrat (25 mmoles). ^b Pression: 14 MPa. ^c Rendements molaires par rapport au substrat initial (%). ^d Principalement solides (rendements molaires relatifs au substrat initial).

peut s'expliquer (puisqu'on opère en l'absence d'eau et qu'on ne détecte pas d'eau à l'issue de la réaction) que par une décarboxylation au moins partielle du polymère conduisant à d'autres polymères peu solubles ou franchement insolubles, la fraction soluble étant effectivement minoritaire dans pratiquement tous les essais fournissant un solide.

Comme dans les réactions de polymérisation, il est important d'avoir au départ un monomère bien défini, des mélanges de monomères pouvant altérer la qualité du polymère obtenu, nous nous sommes essentiellement attachés à l'obtention sélective des lactones dans la phase liquide en essayant de limiter la formation de polymère.

2. Influence de la température, de la pression et de la durée de réaction

Le Tableau 2 présente les résultats. La température optimum est 230°C. Il n'y a pas de réaction à 190°C, alors qu'à des températures élevées, on observe une chute de la sélectivité en lactones.

Une pression minimum de CO est nécessaire, cependant à partir de 24 MPa, la pression devient un facteur insignifiant en apparence: la conversion du THF n'est

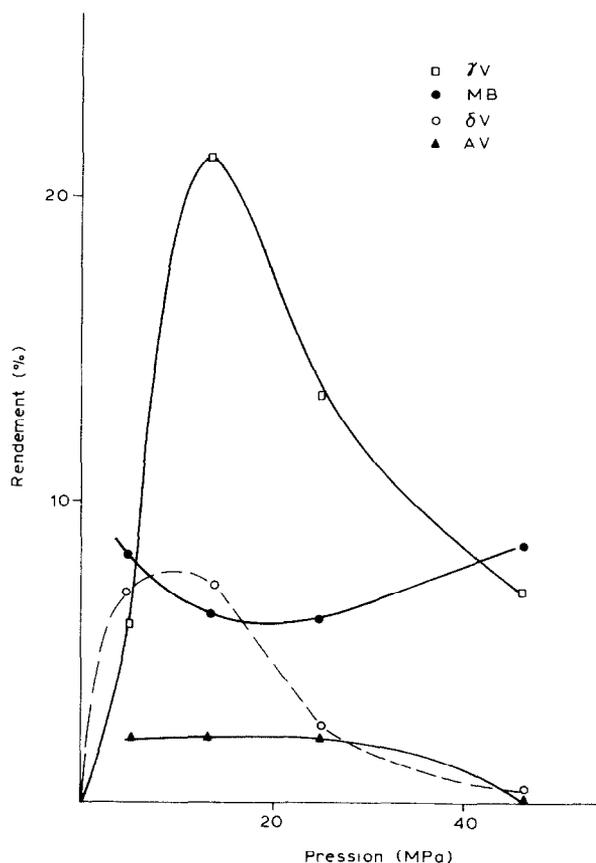


Fig. 1. Carbonylation du tétrahydrofurane. Effet de la pression sur le rendement molaire en produits (promoteur: iode, conditions du Tableau 1) (Rendement = nombre de moles de THF transformées en produit/nombre de moles de THF initiales).

TABLE 4
CARBONYLATION DU TÉTRAHYDROFURANNE. ESSAIS PARTICULIERS^a

| No. | Pression (MPa) | Promoteur | Observations | Conversion (%) | Produits liquides ^b | | | CO ₂ (mmoles) | Autres produits ^c (%) |
|-----|----------------|----------------|-----------------------------|----------------|--------------------------------|------|-----|--------------------------|----------------------------------|
| | | | | | MB | γV | δV | | |
| 27 | 23 | I ₂ | THF anhydre | 76 | 7.5 | 15.8 | 0.3 | 7.2 | 41.8 |
| 28 | 23 | I ₂ | + H ₂ O (0.5 ml) | 22 | 0.3 | 0.2 | 2.1 | 0.6 | 5.5 |
| 29 | 23 | I ₂ | - | 76 | 7.4 | 16.1 | 0.5 | 7.5 | 42.2 |
| 30 | 23 | I ₂ | + hydroquinone | 64 | 7.9 | 17.3 | 2.4 | 10.3 | 20.8 |
| 31 | 23 | I ₂ | - N-phényl-β-naphthylamine | 68 | 11.6 | 17.3 | 3.3 | 3.8 | 27.5 |
| 8 | 43 | LiH | - | 48 | 0.8 | 0.2 | 7.6 | 0.3 | 34.7 |
| 32 | 43 | LiH | + peroxyde de lauroyle | 38 | 0.3 | 0.3 | 5.1 | 0.2 | 26.2 |
| 33 | 14 | I ₂ | - | 80 | 7.5 | 24.5 | 8.2 | 3.0 | 28.4 |
| 34 | 14 | I ₂ | CO/H ₂ 16/1 | 72 | 4.2 | 11.2 | 5.3 | 2.2 | 40.6 ^d |

^a Conditions de l'essai 8, sauf exceptions. Substrat (62 mmoles). ^b Rendements molaires par rapport au THF (%). ^c Principalement solides (rendements molaires). ^d Dont le n-butanol. ^e Non calculé.

guère modifiée, ni la sélectivité en lactones, ni le pourcentage de solide, lorsque la pression s'élève de 24 à 133 MPa.

Pour une durée de réaction de 5 h, un seul produit se forme (δ -valérolactone), on note également une réduction de la polymérisation. Ce résultat militerait en faveur d'un processus où la δ -valérolactone serait le précurseur des deux méthylbutyrolactones.

Si on se reporte à nouveau au Tableau 1, l'observation intéressante est que, toutes choses étant égales par ailleurs, suivant le promoteur, on obtient préférentiellement la δ -valérolactone (LiI, CH_3I , HI) ou les méthylbutyrolactones (I_2). L'iode jouant apparemment un rôle particulier, nous avons repris la réaction de carbonylation en présence d'iode, en tentant de limiter la polymérisation de la δ -valérolactone, et nous nous sommes aperçus qu'une diminution de pression améliorerait à la fois la conversion et la formation de lactones (Fig. 1).

La pression optimum se situe vers 13–14 MPa, ce qui constitue une pression relativement faible, mais en accord avec les réactions de carbonylation catalysées par les composés au rhodium [10,11]. Pour cette pression, la conversion est élevée 80% et la sélectivité en lactones est remarquable (80%). Enfin et surtout, la polymérisation est réduite (le rendement en solide n'est que de 22%) et on obtient la δ -valérolactone en quantité substantielle (voir Tableau 4, essai 33). Le produit principal est cependant toujours la γ -valérolactone.

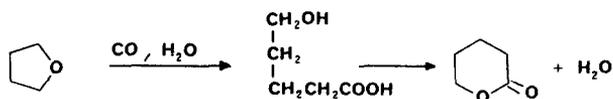
Discussion

La formation des trois lactones en C_5 et de l'acide valérique se fait très probablement par un mécanisme séquentiel. Pour établir la filiation entre les différents produits, nous les avons soumis seuls, un à un, aux mêmes conditions opératoires que celles utilisées dans la carbonylation du tétrahydrofuranne (Tableau 3). La δ -valérolactone est un produit "primaire" (par rapport aux autres produits) qui, selon les conditions opératoires, se polymérise et/ou s'isomérisé en γ -valérolactone (essai 18) et peut-être en α -méthyl- γ -butyrolactone. Cette dernière pourrait également provenir du tétrahydrofuranne sans passer par la δ -valérolactone (voir ci-après essai 25). Les deux butyrolactones ne peuvent s'interconvertir (essais 20 et 21). Enfin l'acide valérique semble dériver principalement de la γ -valérolactone, car les quantités d'acide formé varient proportionnellement avec la concentration en γ -valérolactone et de plus l'essai 20 prouve que cette lactone est effectivement un précurseur de l'acide valérique, celui-ci restant insensible à une carbonylation ultérieure (essai 22).

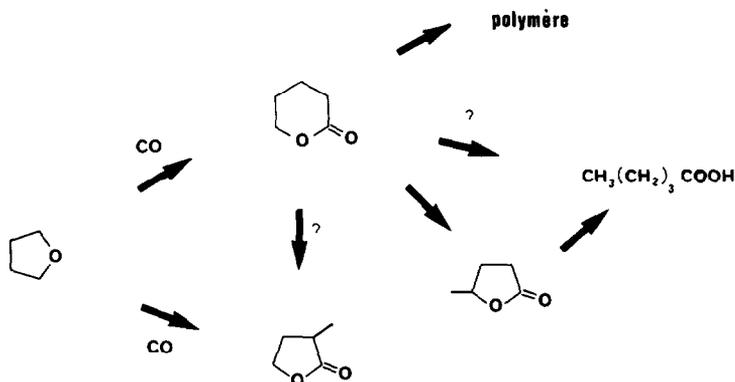
La séquence ainsi suggérée par ces essais, pourrait s'écrire comme montré dans le Schéma 1.

Sans préjuger du mécanisme impliquant les espèces actives formées en présence de rhodium et d'iode, on pourrait expliquer la formation des produits de la façon suivante:

(a) La δ -valérolactone pourrait provenir de l'action de CO sur le tétrahydrofuranne en présence d'eau, en passant par un acide-alcool intermédiaire qui subirait une estérification intramoléculaire:

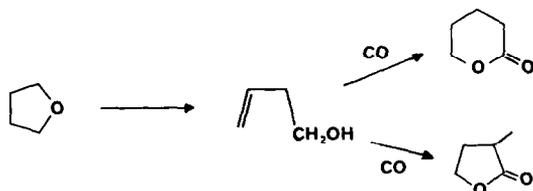


SCHEMA 1



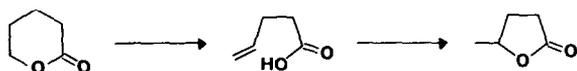
L'eau étant régénérée, il suffit d'une petite quantité d'eau pour amorcer la réaction. Toutefois, ce schéma ne paraît pas satisfaisant, puisqu'en milieu anhydre, on obtient de biens meilleurs résultats qu'en opérant avec le substrat auquel on a ajouté avant essai 0.5 ml d'eau, à moins que celle-ci n'affaiblisse ou ne modifie les propriétés catalytiques du système rhodium-iode (Tableau 4, essais 27 et 28).

La δ -valérolactone pourrait aussi provenir de la carbonylation d'un alcool insaturé intermédiaire formé à partir du tétrahydrofuranne (Tableau 3, essai 25):



En vérité, les réactions de cyclisation par carbonylation d'oléfines fonctionnalisées sont bien connues, surtout en présence de catalyseurs au rhodium [12–15].

(b) La γ -valérolactone semblant issue de la δ -valérolactone, un intermédiaire possible pourrait être l'acide allylacétique formé à partir de la δ -valérolactone par clivage de la liaison alkyl-oxygène:



Cette éventualité a été testée en soumettant l'acide allylacétique à la carbonylation (Tableau 3, essai 23). On constate que le substrat est entièrement transformé en γ -valérolactone. La formation de la lactone est toujours accompagnée d'une petite quantité d'acide valérique.

Il convient cependant de noter que dans les essais de carbonylation du tétrahydrofuranne, l'acide allylacétique n'a pas pu être détecté dans les produits de réaction. Mais en fait, dans l'hypothèse où cet acide serait un intermédiaire, sa réactivité est telle que son absence ne devrait pas surprendre.

Le passage de la δ - à la γ -valérolactone pourrait aussi être dû à une transposition radicalaire d'un intermédiaire iodé. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'influence d'un inhibiteur et d'un amorceur radicalaire (Tableau 4).

Les résultats obtenus excluent cette hypothèse: la présence d'hydroquinone ou de *N*-phényl- β -naphthylamine n'inhibe pas la réaction (essais 30 et 31), de même celle du peroxyde de lauroyle n'initie pas une transposition (essai 32). Toutefois la présence des inhibiteurs exerce une certaine influence sur la polymérisation (réduction du pourcentage de solide et légère augmentation de la quantité de δ -valérolactone).

(c) L' α -méthyl- γ -butyrolactone pourrait provenir de la carbonylation du butène-3 ol-1 formé à partir du tétrahydrofuranne. L'essai 25 montre que cette lactone se forme effectivement d'une façon prépondérante. En réalité, on obtient aussi les deux autres lactones, plus un polymère. Nous sommes enclinés à penser que cet alcool est bien un intermédiaire de formation des lactones.

(d) La formation de l'acide valérique à partir de la γ -valérolactone (ou peut-être aussi de la δ -valérolactone, cf. essais 19 et 18) ne peut s'expliquer que par une hydrogénéolyse de la lactone. Or nous opérons en l'absence d'hydrogène, quelle pourrait donc être la source d'hydrogène?

Comme nous l'avons déjà signalé, la concentration en acide valérique dépend d'une façon générale de la concentration en γ -valérolactone. En introduisant une petite quantité d'hydrogène au départ (essai 34), on influe peu sur la quantité d'acide formé, bien qu'on modifie légèrement le cours de la réaction: il y a formation de butanol et diminution des quantités de méthylbutyrolactones.

Puisque l'hydrogène moléculaire ne semble pas être la source d'hydrogène, ne pourrait-ce être un proton? Cependant dans l'essai avec HI comme promoteur (essai 11, Tableau 1), il ne se forme pas d'acide. En fait, il est difficile de conclure pour deux raisons: HI a été utilisé sous forme d'une solution aqueuse et on a vu que la présence d'eau est plutôt néfaste à la carbonylation (essai 28, Tableau 4), d'autre part la réaction (essai 11) produit très peu de γ -valérolactone.

Schéma mécanistique proposé

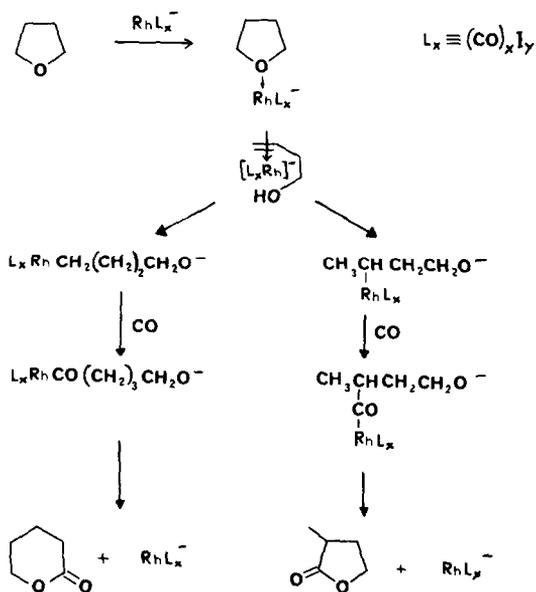
Le catalyseur au rhodium et le promoteur iodé donnent très probablement naissance à un anion complexe iodocarbonylrhodium $[\text{Rh}(\text{CO})_x\text{I}_y]^-$. Ces anions sont connus [10, 16, 17] avec $x = y = 2$, $x = 2$ $y = 4$, etc. Selon la nature du promoteur, le rhodium pourrait se trouver à des degrés d'oxydation différents et c'est cette particularité qui pourrait être responsable de la différence de résultats, selon que le promoteur est LiI (où I intervient avec un degré d'oxydation -1) ou I_2 (degré d'oxydation 0).

Du fait de sa grande basicité résultant de la tension du cycle et du dégagement des doublets, le tétrahydrofuranne se prête bien à une attaque par le système catalytique au rhodium pour engendrer une espèce dérivée du butène-3 ol-1 complexée avec Rh selon le schéma mécanistique 2.

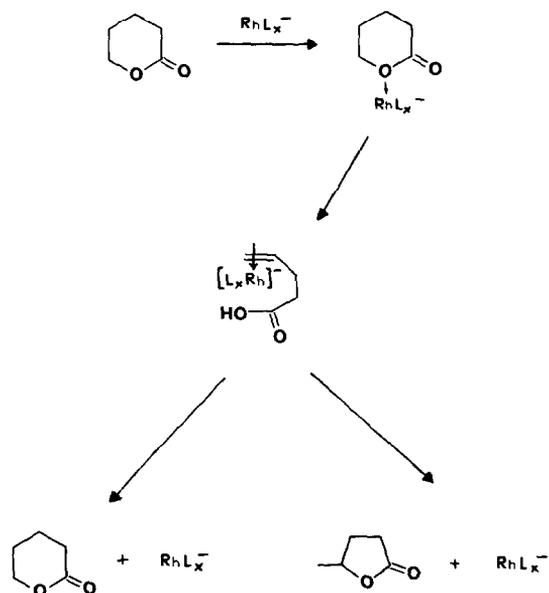
A ce stade, l' α -méthyl- γ -butyrolactone reste inerte, car la complexation avec RhL_x conduirait à une propiolactone, ce qui serait une réaction énergétiquement défavorable en raison de la tension qu'il faudrait introduire dans le système pour créer le cycle à 4 atomes. Cependant la δ -valérolactone peut donner l'acide allylacétique et conduire à la γ -valérolactone (schéma 3).

Un schéma mécanistique différent pourrait aussi être proposé sur la base d'une attaque par des hydrures métalliques formés en présence d'une faible quantité d'hydrogène [18]. Cet hydrogène est présent dans l'oxyde de carbone utilisé où il constitue une impureté difficile à éliminer (l'analyse montre qu'il reste 0.3% d'hydrogène dans le gaz de départ).

SCHEMA 2



SCHEMA 3



Conclusion

Le système catalytique constitué par le dichlorocarbonylrhodium associé à un promoteur iodé permet la carbonylation du tétrahydrofurane dans des conditions de pression relativement douces. Selon la nature du promoteur iodé, on obtient principalement la δ -valérolactone ou les méthylbutyrolactones. Le rôle décisif joué

par le promoteur iodé réside peut-être dans sa capacité à conférer au rhodium des degrés d'oxydation différents. Nous pensons que ce type de réaction implique des intermédiaires oléfiques fonctionnalisés (alcool ou acide) qui subiraient la réaction de carbonylation avec formation d'un cycle, selon un mécanisme connu.

Toutefois certains points restent obscurs, par exemple la formation d'acide valérique implique une source d'hydrogène qui reste à définir, en outre la formation d' α -méthyl- γ -butyrolactone à partir de la δ -valérolactone demeure inexplicée.

Quoi qu'il en soit, la carbonylation du tétrahydrofurane conduit aux lactones en C₅ avec un bon rendement et une excellente sélectivité dans la phase liquide. Elle reste cependant perturbée par la formation de polymère qui représente la fraction prépondérante dans les produits de réaction. L'effort ultérieur devrait porter sur ce point.

Remerciements

Les auteurs remercient Mesdames S. Libs et E. Schleiffer ainsi que le Greco CO pour son appui financier.

Références

- 1 I. Wender et P. Pino, *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Springer Verlag, Berlin, 1970, p. 389.
- 2 R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1460.
- 3 H.J. Nienburg et G. Elchnigg, D.O.S. 1066572, 1959.
- 4 W. Reppe, H. Kröper, H.J. Pistor et O. Weissbarth, *Ann. Chem.*, 582 (1953) 87.
- 5 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 11 (1969) 98-106.
- 6 K.C. Frisch et S.L. Reegen, *Ring-opening Polymerization*, Marcel Dekker, New York, 1969, p. 247.
- 7 Sauf dans des conditions de pression extrêmes. F. Korte et W. Glet, *Polymer Lett.*, 4 (1966) 685.
- 8 (a) D. Sims, *J. Chem. Soc.*, (1964) 864; (b) M.P. Dreyfuss et P. Dreyfuss, *J. Polymer Sci.*, A1, 4 (1966) 2179; (c) M. Okamoto, M. Sasaki et J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Japan*, 47 (1977) 33.
- 9 (a) K.J. Ivin et J. Leonard, *Polymer*, 6 (1965) 621; (b) M. Rahman et K.E. Weale, *Polymer*, 11 (1970) 122.
- 10 Par exemple: E.C. Baker, D.E. Hendriksen et R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1020.
- 11 Par exemple: A. Nuttar, A. Vazquez, K. Isobe et P.M. Maitlis, *Chem. Comm.*, (1983) 166
- 12 J. Falbe, *Carbon Monoxide in Organic Syntheses*, Springer Verlag, Berlin, 1970, chapitre 4.
- 13 J. Falbe, H.J. Schulze-Steinen et F. Korte, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 886.
- 14 P.R. Matsuda (Phillips Petroleum Co.) US 3952026 (1973), *Chem. Abstr.*, 85 (1976) 32450t.
- 15 A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41 (1968) 1020.
- 16 D. Forster, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2556.
- 17 L.M. Vallarino, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 161.
- 18 B. Cornils, dans J. Falbe (Réd.), *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer Verlag Berlin (1980), p. 12.